



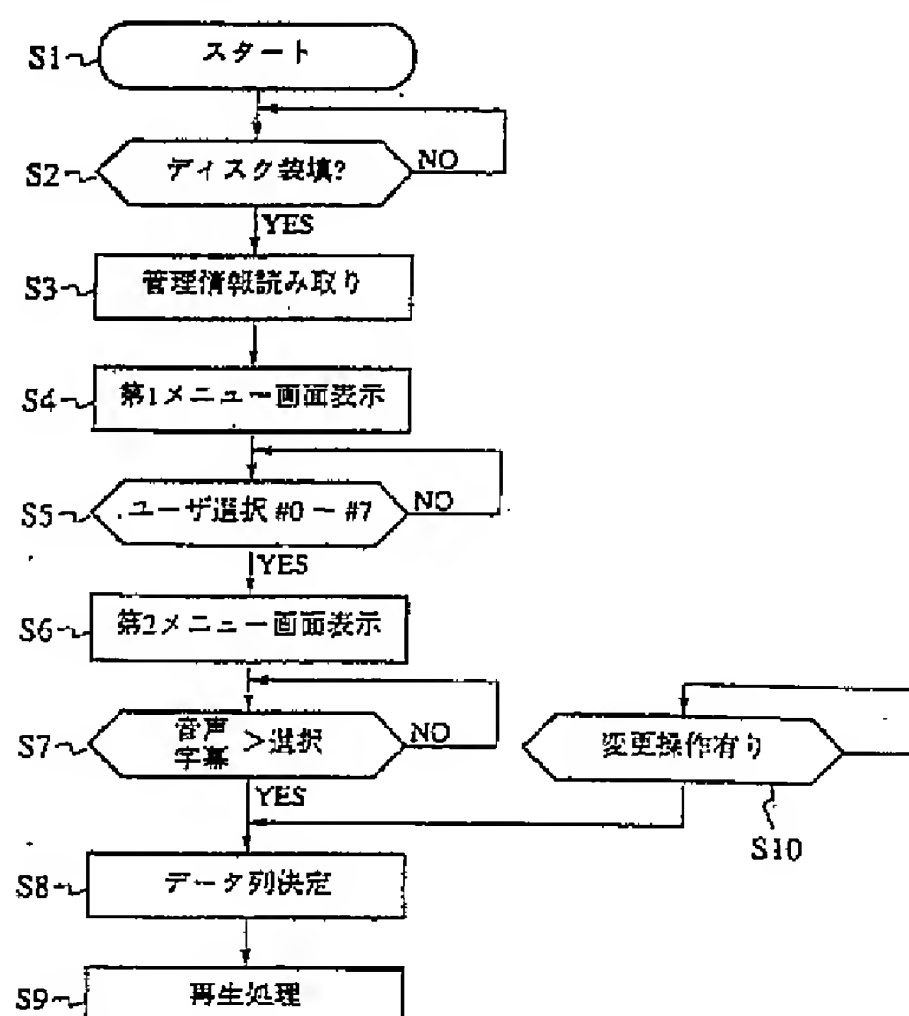
## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 G11B 20/02, 20/12, H04N 5/781	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/12198  (43) 国際公開日 1995年5月4日 (04.05.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01571 (22) 国際出願日 1993年10月29日 (29. 10. 93)  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 平山康一 (HIRAYAMA, Koichi) [JP/JP] 〒245 神奈川県横浜市戸塚区汲沢1-7-10 Kanagawa, (JP) 中井雅敏 (NAKAI, Masatoshi) [JP/JP] 〒366 埼玉県深谷市常盤町61 東芝住宅丁棟204 Saitama, (JP) 宮野祐一 (MIYANO, Yuichi) [JP/JP] 〒247 神奈川県鎌倉市岩瀬891 Kanagawa, (JP) 遠藤謙二郎 (ENDO, Kenjiro) [JP/JP] 〒146 東京都大田区矢口3-32-1-212 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 鈴江武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.) 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目7番2号 鈴榮内外国特許事務所内 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, NL).  添付公開書類 国際調査報告書		

(54) Title : RECORDING MEDIUM WHICH CAN COPE WITH VARIOUS LANGUAGES AND REPRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称 多言語対応型記録媒体及び再生装置

S1 ... start  
 S2 ... is disk loaded?  
 S3 ... read management information  
 S4 ... display first menu screen  
 S5 ... user selection  
 S6 ... display second menu screen  
 S7 ... speech > selection  
 S8 ... decision of data string  
 S9 ... reproduction processing  
 S10 ... change operation exists



## (57) Abstract

Various pieces of information expressed in various languages are recorded in a disk, and a reproduction apparatus can select speech and caption (characters) expressed in an arbitrary language and decode them so that the reproduction of disks and apparatus can be standardized world-wide so as to reduce the cost of production. Various pieces of information expressed in various languages and video information are stored in the disk (100). The reproduction apparatus select the information expressed in an arbitrary language from the reproduced information on the basis of a data string processing unit (203), a system control unit (204) and an operation unit (205), and sends the selected information to a video processing unit (205), a caption decoder and audio processing units (211, 213).

(57) 要約

言語の異なる各種情報を記録したディスクし、再生装置は、任意の言語の音声、字幕（文字）を選択しデコードできるようにし、ディスク製造、再生装置製造を世界的に画一化できるようにし、コスト削減を図る。ディスク100には言語の異なる各種情報及びビデオ情報が記録されている。再生装置は、再生された情報の中から任意の言語の情報をデータ列処理部203、システム制御部204、操作部205に基づき選択し、それぞれ選択された情報をビデオ処理部206、字幕デコーダ、オーディオ処理部211、213に送る。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

## 明 細 書

## 帯電防止剤組成物及びそれを含有する熱可塑性樹脂組成物

## 5 技術分野

本発明は、新規な帯電防止剤組成物及びそれを含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、帯電防止性に優れ、成形性をそこなうことがなく、透明樹脂に配合して成形した場合には成形品の透明性をそこなうことがなく、さらに特殊な組成により特にアクリル樹脂などの透明樹脂に配合すると押出成形に限らず、射出成形においても帯電防止性能が成形後即時に発現しうる帯電防止剤組成物及びそれを含有する、帯電防止性、成形性及び場合により透明性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 15 背景技術

熱可塑性樹脂、中でもアクリル樹脂は優れた透明性や光学特性、良好な機械的性質や加工特性や外観などにより、フィルム、繊維、成形品などの材料として広く用いられ、中でも照明器具、看板、装飾品などに多用されている。しかしながら、このような熱可塑性樹脂は、一般に疎水性であって電気絶縁性が大きいいため、静電気の蓄積により帯電しやすく、その結果外観がそこなわれたり、加工、包装、印刷、塗装などの工程における作業能率が低下するのを免れない上、火花放電による事故の発生原因ともなる。そこで、熱可塑性樹脂、特にアクリル樹脂の帯電防止方法が種々検討されている。

ところで、一般的な合成樹脂用の内部添加型の帯電防止剤としては、カチオン性、アニオン性、非イオン性の界面活性剤が知られており、帯電防止効果はこれらの界面活性剤が合成樹脂表面にブリードアウトすることで発現するとされている。

しかし、アクリル樹脂に対しては、該樹脂の加工温度が比較的高いた

め、熱安定性に乏しいカチオン性界面活性剤を使用することは困難であるし、また、該樹脂のガラス転移温度もポリエチレンやポリプロピレンに比べて高いため、非イオン性界面活性剤を用いる場合は多量の添加を必要とするが、その場合には耐熱変形温度や透明性が低下し、樹脂本来  
5 の基本特性がそこなわれるし、該界面活性剤が樹脂表面に過剰にブリードアウトし成形品をべとつかせ、実用に供しえなくなるのを免れない。

一方、上記帯電防止性界面活性剤として、熱安定性が要求される場合、アルキルスルホン酸金属塩やアルキルベンゼンスルホン酸金属塩のようなアニオン性界面活性剤が提案されている（特開昭49-73443号  
10 公報、特開昭52-47072号公報、特開昭54-37154号公報）。

しかしながら、これらの内部練り込み型帯電防止性界面活性剤は、本来疎水性であるアクリル樹脂との相容性が十分でないため、透明性が低下し、外観がそこなわれるという欠点を有している。

また、アクリル樹脂に対してアルカンスルホネート、アルキルベンゼ  
15 ンスルホネート及び脂肪酸モノグリセリドを併用し、スルホン酸塩系アニオン性界面活性剤を帯電防止剤組成物とすることにより透明性の低下を改良する方法が提案されているが（特開平1-197552号公報）、その改良効果は必ずしも満足すべきものとはいえない。

一方、ポリオレフィン又はポリスチレン用帯電防止剤組成物として、  
20 アミン化合物で中和された遊離カルボキシル基を有するスルホン酸金属塩（特公昭58-19692号公報）や、脂肪族アルコール又はポリエチレングリコールでエステル化されたカルボキシル基を有するスルホン酸金属塩（特公昭58-53658号公報）が提案されている。

しかし、これらの帯電防止剤組成物は、アクリル樹脂に適用すると透  
25 明性や分散性の低下により外観が良好でなくなるのを免れない。

他方、これまでにアクリル樹脂成形品特に射出成形品の帯電防止方法については、炭素鎖長が12以下の非イオン系界面活性剤を使用する方法として、ラウリン酸モノグリセリドを他の非イオン系界面活性剤と併用する方法（特公平2-14377号公報）、ジエタノールラウリルア

ミンを配合する方法（特開昭62-295944号公報）などが提案されている。

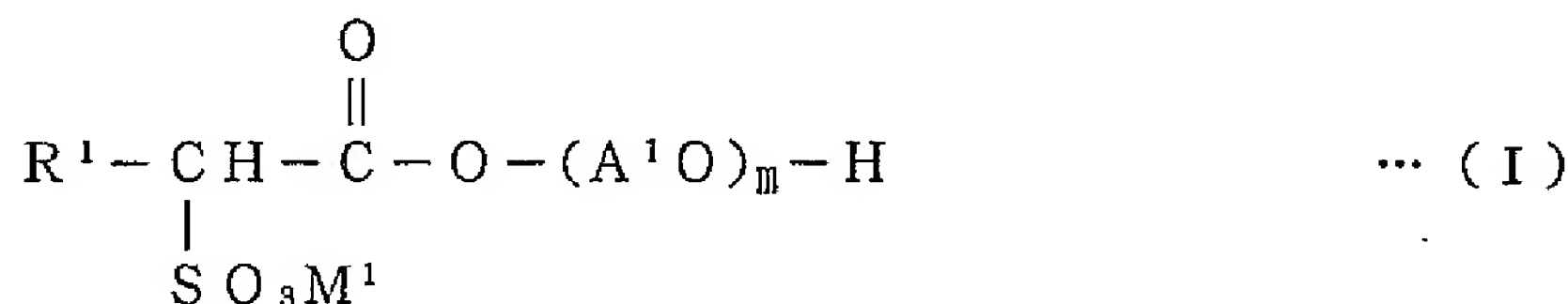
しかしながら、これらの方法は、アクリル樹脂に対し、非イオン系界面活性剤の添加量を4重量部以上にしないと、これを射出成形する場合、  
5 成形直後に十分な帯電防止効果が得られないばかりか、アクリル樹脂の熱変形温度を低下させ、また界面活性剤の揮発性が高いため、成形品表面にシルバーマークを発生させ、成形品表面の外観をそこない、成形時の発煙が激しく作業環境上不都合であるなど多数の不利がある。

本発明は、このような事情の下、アクリル樹脂などの熱可塑性樹脂に  
10 おける従来公知の帯電防止剤組成物に比べ、帯電防止性に優れ、成形性をそこなうことがなく、特に透明樹脂に配合して成形した場合には成形品の透明性をそこなうことがなく、さらに特殊な組成により特にアクリル樹脂などの透明樹脂に配合すると押出成形に限らず、射出成形においても帯電防止性能が成形後即時に発現される帯電防止剤組成物を提供す  
15 ることを目的としてなされたものである。

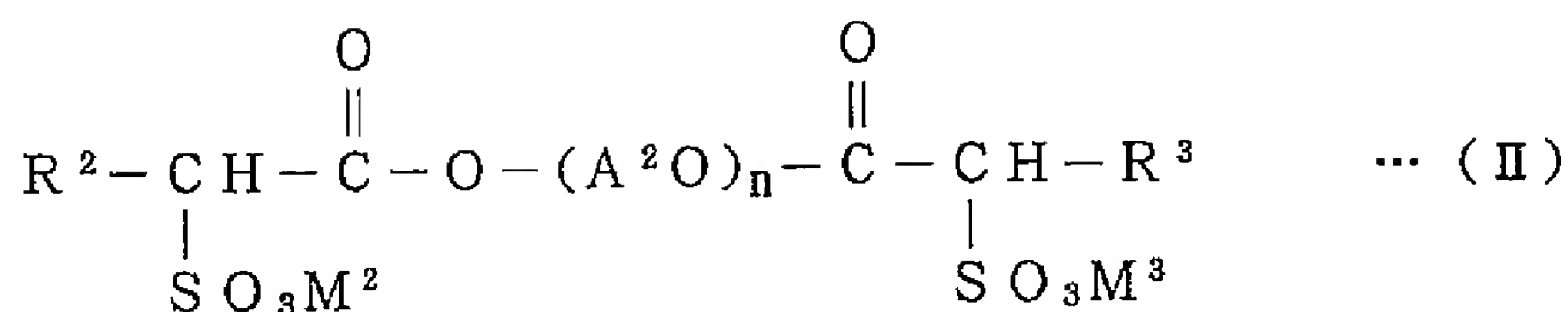
#### 発明の開示

本発明者らは、前記した好ましい特徴を有する帯電防止剤組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する2種のスルホン酸  
20 塩同士あるいはそれと非イオン性界面活性剤とを組み合わせることにより、さらに有利には特定の構造を有するスルホン酸塩と特定のグリコールと特定の非イオン性界面活性剤とを組み合わせることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

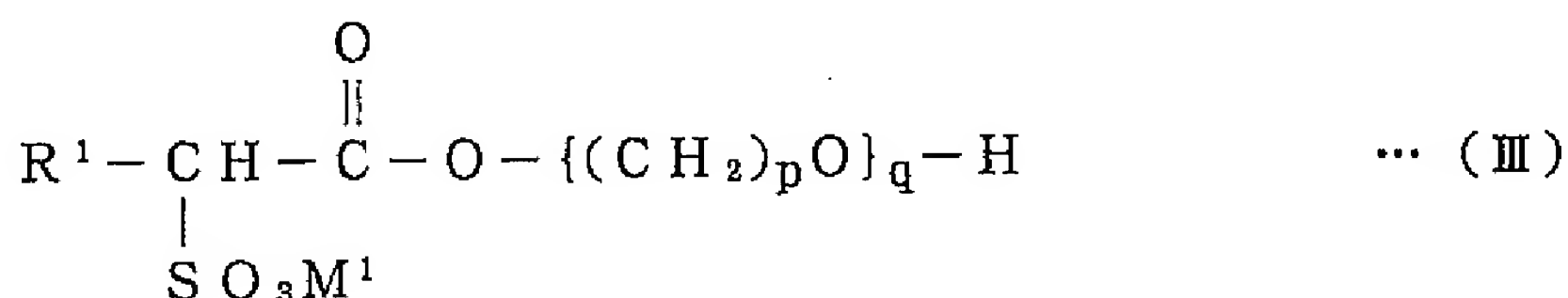
25 すなわち、本発明は、(A)一般式(I)



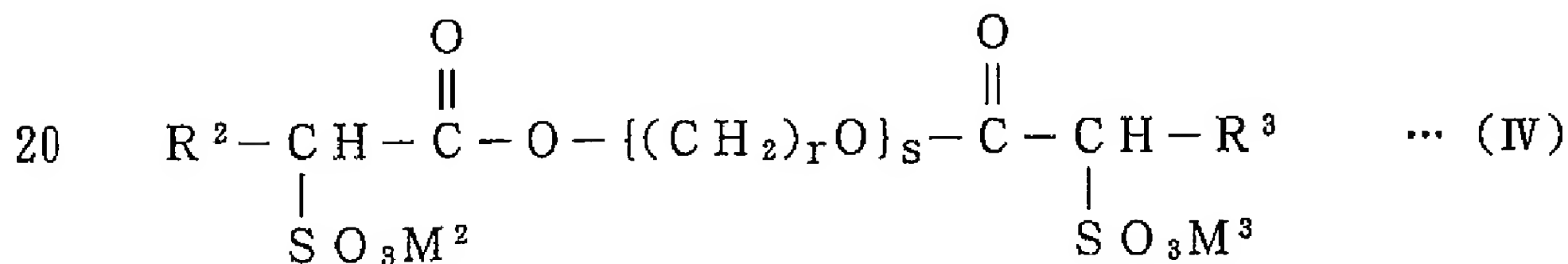
及び (B) 一般式



(式中の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して炭素原子数 6 ～ 20 の直鎖状又は枝分れ状のアルキル基又はアルケニル基、 $\text{A}^1$  及び  $\text{A}^2$  はそれぞれ独立して炭素原子数 2 ～ 4 のアルキレン基、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ独立して 6 ～ 50 の整数、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$  及び  $\text{M}^3$  はそれぞれ独立してアルカリ金属原子又は 4 個の炭化水素基をもつホスホニウム基である)  
 10 で表わされるスルホン酸塩を、(A) 成分と (B) 成分との重量比 9 : 1 ～ 1 : 9 の割合で組み合わせてなるか、(A') 一般式 (III)

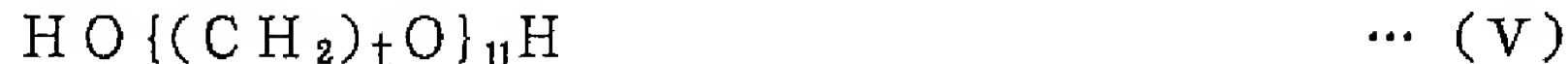


及び (B') 一般式 (IV)



(式中の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して炭素原子数 6 ～ 20 の直鎖状又は枝分れ状のアルキル基又はアルケニル基、 $p$  及び  $r$  はそれぞれ独立して 2 ～ 4 の整数、 $q$  及び  $s$  はそれぞれ独立して 1 ～ 100 の整数、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$  及び  $\text{M}^3$  はそれぞれ独立してアルカリ金属原子又は 4 個の炭化水素基をもつホスホニウム基である)  
 25 で表わされるスルホン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種と、(C) 一般式 (V)





(式中の  $t$  は 2 ～ 4 の整数、 $u$  は 2 ～ 100 である)

で表わされるグリコールと、(D) 炭素原子数が 6 ～ 14 の脂肪酸から誘導され、かつ脂肪酸モノグリセリド含有率が 70 重量%以上の脂肪酸  
 5 グリセリド、炭素原子数が 6 ～ 14 の脂肪酸から誘導された脂肪酸ジエ  
 タノールアミド及び炭素原子数が 6 ～ 14 のアルキル基又はアルケニル  
 基で N-置換されたジエタノールアミンの中から選ばれた非イオン性界  
 面活性剤とから成るか、あるいはこの (A') 成分及び (B') 成分のス  
 ルホン酸塩の中から選ばれた少なくとも 1 種、(C) 成分及び (D) 成  
 10 分に、さらに (E) 一般式



及び



(式中の R は、炭素原子数 6 ～ 22 の直鎖状又は枝分れ状のアルキル  
 15 基又はアルケニル基、又は炭素原子数 8 ～ 30 のアルキルアリール基、  
 $\text{M}^4$  はアルカリ金属原子、 $\text{M}^5$  はアルカリ土類金属原子である)

で表わされるスルホン酸金属塩の中から選ばれた少なくとも 1 種を配合  
 してなる帯電防止剤組成物、及び熱可塑性樹脂にこれらの帯電防止剤組  
 成物を配合して成る熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

20 本発明の帯電防止剤組成物は、上記したように、(A) 成分と (B)  
 成分の二成分系、(A') 成分及び/又は (B') 成分と (C) 成分と  
 (D) 成分との多成分系、及びこの多成分系にさらに (E) 成分を配合  
 した別の多成分系の 3 種類のものである。

この帯電防止剤組成物の組成成分である (A) 成分、(A') 成分、  
 25 (B) 成分及び (B') 成分における  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  はそれぞれ炭素原  
 子数 6 ～ 20 のアルキル基又はアルケニル基であり、これらは直鎖状の  
 ものであってもよいし、枝分れ状のものであってもよく、また、 $\text{R}^1$  と  
 $\text{R}^2$  と  $\text{R}^3$  はそれぞれ同一であってもよいし、また異なってもよい。  
 このようなものとしては、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、

ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘキサデセニル基、オクタデシル基、オクタデセニル基などが挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ の炭素原子数が6未満のものでは熱可塑性樹脂との相容性に劣り、透明性をそこなうおそれがあるし、20を超えるものでは帯電防止性能が低下する。

また、(A)成分及び(B)成分における $A^1$ 及び $A^2$ は炭素原子数2～4のアルキレン基、例えばエチレン基、プロピレン基などであり、これらのうちのいずれか1種類であってもよいし、また2種類以上の組合せであってもよいものであって、たがいに同一であってもよいし、また異なってもよく、好ましくは $A^1$ 及び $A^2$ の一方又は両方のアルキレン基の全数の少なくとも70%以上をエチレン基とするのがよい。このエチレン基数が少なすぎると帯電防止性が低下する傾向が見られる。また、 $m$ 及び $n$ は6～50、好ましくは9～40であって、これらが50を超えると帯電防止性が低下するし、また6未満では透明性が低下する。

また、(A')成分及び(B')成分における $(CH_2)_p$ 及び $(CH_2)_r$ は炭素原子数2～4のアルキレン基、すなわちエチレン基、プロピレン基、ブチレン基であり、これらのうちのいずれか1種類であってもよいし、また2種類以上の組合せであってもよいものであって、たがいに同一であってもよいし、また異なってもよく、好ましくはこれら各成分のアルキレン基の一方又は両方のアルキレン基の全数の少なくとも70%以上をエチレン基とするのがよい。このエチレン基数が少なすぎると帯電防止性が低下する傾向が見られる。また、 $q$ 及び $s$ は1～100、好ましくは3～80、より好ましくは6～50、最も好ましくは9～40であって、これらが100を超えると帯電防止性が低下する上に、配合した熱可塑性樹脂の物性を損なうし、また比較的小さいと、他の配合成分の種類や配合量、適用する熱可塑性樹脂の種類等によっては、透明性や耐熱性に若干問題が生じる場合がある。

前記(A)成分、(A')成分、(B)成分及び(B')成分のスルホン酸塩は、相当するスルホン酸のアルカリ金属塩又は4個の炭化水素基



をもつホスホニウム塩であって、塩残基の一般式 (I)、(II)、(III) 及び (IV) 中の  $M^1$ 、 $M^2$  及び  $M^3$  はたがいにより同一であってもよいし、また異なってもよい。このアルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが好ましい。

- 5 上記ホスホニウム塩の塩残基としては、例えば一般式 (VI)



- 10 (式中の  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及び  $R^7$  は、置換されていてもよい、炭素原子数 1～18 の直鎖状又は枝分れ状のアルキル基又はフェニル基である) で表わされるホスホニウム基などが挙げられ、置換基としては水酸基、ハロゲン原子、アミノ基などが挙げられる。このようなものとしては、  
 15 例えばテトラメチルホスホニウム基、テトラエチルホスホニウム基、テトラブチルホスホニウム基、トリメチルステアシルホスホニウム基、トリメチルドデシルホスホニウム基、トリメチルフェニルホスホニウム基、トリフェニルメチルホスホニウム基、テトラフェニルホスホニウム基、ジ(2-ヒドロキシエチル)ジブチルホスホニウム基、p-ヒドロキシフェニルトリエチルホスホニウム基などを挙げることができる。ホスホ  
 20 ニウム塩は、特に高耐熱性の樹脂の組成物として有効である。

これらの (A) 成分、(A') 成分、(B) 成分及び (B') 成分はそれぞれ 1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

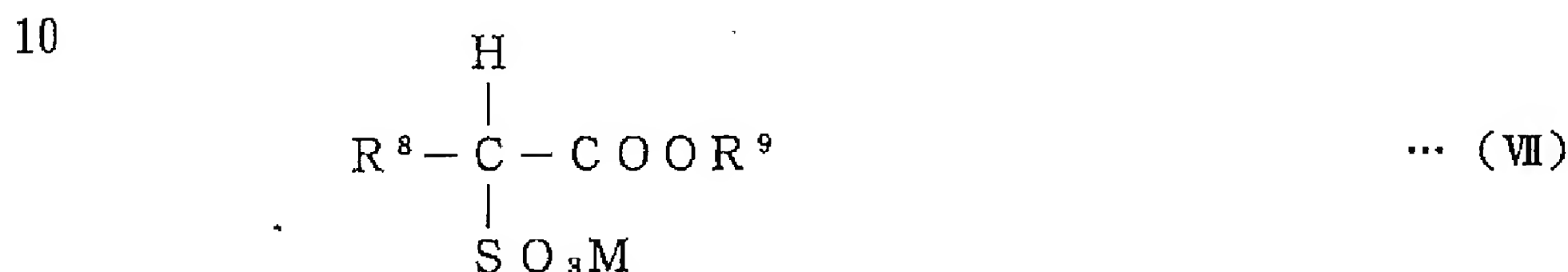
- 前記二成分系帯電防止剤組成物においては、(A) 及び (B) の少なくとも二成分を配合して用いるが、(A) 成分又は (B) 成分のみを単  
 25 独で用いる場合に比べ、帯電防止性、特に該性能の経時的安定性や、透明性がより良好になり、有利である。

(A) 成分と (B) 成分との配合重量比は、9 : 1～1 : 9、好ましくは 8 : 2～2 : 8 の範囲で選ばれる。この比が 9 : 1 よりも高すぎると帯電防止性が低下するし、また 1 : 9 よりも低すぎると透明性が低下

する。

また、前記多成分系においても、同様の傾向が見られる。すなわち、  
 (A') 及び (B') の少なくとも二成分を併用すると、(A') 成分又は  
 (B') 成分のみを単独で用いる場合に比べ、帯電防止性、特に該性  
 5 能の経時的安定性や、透明性がより良好になり、有利であり、併用する  
 場合の各成分の配合重量比は、9 : 1 ~ 1 : 9、好ましくは 8 : 2 ~  
 2 : 8 の範囲で選ばれる。この比が 9 : 1 よりも高すぎると帯電防止性  
 が低下するし、また 1 : 9 よりも低すぎると透明性が低下する。

前記 (A) 成分及び (B) 成分は、例えば一般式 (VII)



(式中の R<sup>8</sup> は炭素原子数 6 ~ 20 の直鎖状又は枝分れ状のアルキル1  
 15 基又はアルケニル基、R<sup>9</sup> は水素原子又はアルキル基、M は水素原子又は  
 上記塩残基である)

で表わされる化合物を一般式 (VIII)



(式中の A は炭素原子数 2 ~ 4 のアルキレン基、v は 6 ~ 50 である)  
 20 で表わされるポリアルキレングリコールと反応させるか、あるいは一般  
 式 (VII) の化合物の低級アルキルエステルを一般式 (VIII) のポリアルキ  
 レングリコールとエステル交換反応させ、さらに M が水素原子の場合に  
 は、これらの反応生成物のスルホン酸を所定の造塩反応に付すことによ  
 り、また (A') 成分及び (B') 成分は、例えば前記一般式 (VII) の化  
 25 合物と一般式 (IX)



(式中の x は 2 ~ 4 の整数であって、(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> のアルキレン基は 1 種  
 であってもよいし、また 2 種以上を組み合わせたものでもよく、y は 1  
 ~ 100 であって、{(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>O}<sub>y</sub> のうちのポリアルキレンオキシ基は

1種であってもよいし、また2種以上を組み合わせたものでもよい)  
で表わされるグリコールと反応させるか、あるいは一般式(VII)の化合物  
の低級アルキルエステルを一般式(IX)のグリコールとエステル交換  
反応させ、さらにMが水素原子の場合には、これらの反応生成物のスル  
5 ホン酸を所定の造塩反応に付すことによって製造することができる。

上記一般式(VII)の化合物と一般式(VIII)のポリアルキレングリコール  
又は一般式(IX)のグリコールの使用割合は、モル比で0.5 : 1 ~  
2.0 : 1の範囲が好ましい。この場合、これらの反応生成物は、(A)  
成分、(B)成分を含んでいるか、あるいは(A')成分、(B')成分  
10 及び場合により後述する(C)成分のグリコールを含んでいて、そのま  
まで本発明の帯電防止剤組成物の好適な組成を有するので有利である。

前記反応生成物を得るための反応条件については、脱水エステル化反  
応の場合、常圧又は減圧下、反応温度50~150℃、好ましくは80  
~120℃で、反応時間30分~20時間、好ましくは2~12時間が  
15 適当である。また、エステル交換反応の場合、常圧又は減圧下、反応温  
度50~150℃、好ましくは80~120℃で、反応時間10分~  
20時間、好ましくは30分~6時間が適当である。

これらの反応は無溶媒又は四塩化炭素やキシレンなどの溶媒中で行わ  
れる。反応温度、反応時間はモル比、減圧度などによって適宜選択され  
20 る。

エステル交換反応では、その常用の触媒例えばp-トルエンスルホン  
酸、硫酸などの酸触媒や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水  
素ナトリウムなどの塩基触媒が用いられる。出発物質が未中和物の場合  
は特に酸触媒を加えなくてもよい。

25 また、上記造塩反応方法については特に制限はなく、従来公知の方法  
を用いることができる。例えば上記反応生成物のスルホン酸に、アルカ  
リ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩などを作用させることにより、  
該スルホン酸のアルカリ金属塩が得られる。

また、ホスホニウム塩は、該スルホン酸のアルカリ金属塩にホスホニ

ウム化合物のハロゲン塩を作用させて複分解するか、水酸化ホスホニウム化合物を直接作用させることにより得ることができる。

次に、前記多成分系の帯電防止剤組成物の組成成分である（C）成分の前記一般式（V）の化合物において、 $t$ は2～4の整数、好ましくは2又は3であって、 $(CH_2)_t$ のアルキレン基は1種であってもよいし、  
5 また2種以上を組み合わせたものでもよい。また、 $u$ は2～100、好ましくは3～80、より好ましくは6～50、最も好ましくは9～40の範囲で選ばれ、 $\{(CH_2)_tO\}_u$ のポリオキシアルキレン基は1種であってもよいし、また2種以上組み合わせたものでもよい。このような化合物として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体などが挙げられる。  
10

また、（D）成分の特定の非イオン性界面活性剤は、炭素原子数が6～14の脂肪酸から誘導され、かつ脂肪酸モノグリセリド含有率が70重量%以上の脂肪酸グリセリド、炭素原子数が6～14の脂肪酸から誘導された脂肪酸ジエタノールアミド及び炭素原子数が6～14のアルキル基又はアルケニル基でN-置換されたジエタノールアミンの中から選ばれた少なくとも1種を主成分とするものである。これらの炭素原子数が少なすぎると揮発性が高くなって発煙等の問題が生じるし、また多すぎると帯電防止性能の即効性が得られない。  
15

20 この（D）成分の脂肪酸グリセリドについては、脂肪酸モノグリセリドの含有率が70重量%以上であることが必要であり、脂肪酸モノグリセリドや、それと脂肪酸ジグリセリドや脂肪酸トリグリセリドとの混合物などが用いられる。脂肪酸モノグリセリドの含有率が70重量%未満では帯電防止性能の即効性が得られない。

25 これらの特定の非イオン性界面活性剤としては、例えばカプロン酸モノグリセリド、カプロン酸ジグリセリド、カプロン酸トリグリセリド、オクチル酸モノグリセリド、オクチル酸ジグリセリド、オクチル酸トリグリセリド、デカン酸モノグリセリド、デカン酸ジグリセリド、デカン酸トリグリセリド、ラウリン酸モノグリセリド、ラウリン酸ジグリセリド

ド、ラウリン酸トリグリセリド、ミリスチン酸モノグリセリド、ミリスチン酸ジグリセリド、ミリスチン酸トリグリセリド、カプロン酸ジエタノールアミド、オクチル酸ジエタノールアミド、デカン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ジエタノールヘキシルアミン、ジエタノールオクチルアミン、ジエタノールラウリルアミン、ジエタノールミリスチルアミンなどが挙げられる。

次に、前記の別の多成分系帯電防止剤組成物は、その組成成分である（E）成分により、成形後即時の表面抵抗を  $10^{11} \Omega$  未満とすることができる。この（E）成分としては、例えばパラフィンスルホン酸ナトリウム、直鎖状あるいは分岐状の  $C_{12}$  アルキル - ベンゼンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。

本発明の帯電防止剤組成物には、副次的成分として、例えばエチレングリコールステアリン酸エステル、ポリエチレングリコールステアリン酸エステル、ポリエチレングリコールラウリン酸エステル、パルミチン酸モノグリセリド、パルミチン酸ジグリセリド、パルミチン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ペンタエリトリトールモノステアリン酸エステル、ペンタエリトリトールジラウリン酸エステル、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、オクチルアルコール、グリセリンモノステアリン酸コハク酸エステル、ジエタノールステアリルアミン、ジエタノールパルミチルアミン、パルミチン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミドなどを含有させることができる。これらは1種用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の多成分系帯電防止剤組成物において、各成分の好適な配合比は、重量基準で  $\{(A') + (B')\} / (C)$  が  $90 / 10 \sim 30 / 70$  好ましくは  $85 / 15 \sim 40 / 60$ 、 $\{(A') + (B')\} + (C) / (D)$  が  $20 / 80 \sim 80 / 20$  好ましくは  $25 / 75 \sim 75 / 25$  の範囲であり、この範囲を逸脱すると十分な効果が得られにくくなる。

また、別の多成分系帯電防止剤組成物において、各成分の好適な配合比は、重量基準で  $\{(A') + (B')\} / (C)$  が  $90/10 \sim 30/70$  好ましくは  $85/15 \sim 40/60$ 、 $\{(A') + (B') + (C)\} / (D)$  が  $20/80 \sim 80/20$  好ましくは  $25/75 \sim 75/25$ 、  
5  $\{(A') + (B') + (C) + (D)\} / (E)$  が  $99/1 \sim 50/50$  の範囲であり、この範囲を逸脱すると十分な効果が得られにくくなる。

本発明の帯電防止剤組成物は、熱可塑性樹脂に対し、その本来の性質や成形性をそこなうことなく、帯電防止性を付与することができる。この熱可塑性樹脂については特に制限はないが、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などの透明樹脂が、その透明性がそこな  
10 われないので、好ましい。これらの透明樹脂のうちのアクリル樹脂としては、例えばメタクリル酸メチル単独重合体、あるいはメタクリル酸メチルと、50重量%以下のアクリル酸エステル又はメタクリル酸メチル  
15 以外のメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、アクリロニトリル、ブタジエンなどとの共重合体などが挙げられ、さらに成形品の強度を向上させること等を目的として、ゴム成分、例えばポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどを常法により配合したものでもよい。アクリル酸エステル  
20 としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどが、またメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。

本発明の帯電防止剤組成物は、あらかじめ目的とする熱可塑性樹脂組成物中の濃度よりも高濃度に熱可塑性樹脂に練り込んだマスターバッチを作製し、その計算量を成形時に添加して用いることができる。このマスターバッチは熱可塑性樹脂100重量部に対して本発明の帯電防止剤組成物を6～50重量部好ましくは10～40重量部配合して作製  
25 することができる。この配合量が50重量部より多い場合にはマスターバッチ



## 13

チ作製時の均一分散化が困難となる上に、帯電防止剤組成物の濃度が高過ぎるために添加時の分散性が良好でなくなる。

本発明の帯電防止剤組成物を熱可塑性樹脂に配合することにより、帯電防止性、成形性に優れた熱可塑性樹脂組成物が調製され、特に熱可塑性樹脂として透明樹脂を使用すると、さらに透明性にも優れた樹脂組成物が調製される。この際の帯電防止剤組成物の配合量については通常の使用目的の場合、熱可塑性樹脂100重量部に対し、上記所定配合成分を合計0.5～6.0重量%、好ましくは1.0～4.0重量部となるように添加するのが好ましい。この量が0.5重量部未満では帯電防止性の付与効果が十分に発揮されないし、6重量部を超えると帯電防止効果のさらなる向上はみられない上に、熱可塑性樹脂の物性に悪影響を及ぼし、好ましくない。

この調製方法としては、熱可塑性樹脂に所定の配合成分を練り込むのがよい。この練り込み方法については特に制限はなく、従来公知の方法、例えばアクリル樹脂等の熱可塑性樹脂と配合成分とをブレンドしたのち、押出機で熔融混練後押出す方法や、あらかじめ配合成分を熱可塑性樹脂に高濃度に練り混んだマスターバッチを調製し、これを成形時に添加する方法などを用いることができる。

前記熱可塑性樹脂組成物の調製の際、必要に応じ慣用されている種々の添加成分を併用して配合することができる。このような添加成分としては、例えばトリ（ノニルフェニル）ホスファイト、トリフェニルホスファイトなどのリン系酸化防止剤、3,3'-チオジプロピオン酸ジオクタデシル、3,3'-チオジプロピオン酸ジドデシルなどの硫黄系酸化防止剤、ブチル化ヒドロキシトルエン、テトラキス〔メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタンなどのフェノール系酸化防止剤、紫外線吸収剤、核剤、エチレンビスアミド、モノアルキルアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックスなどのポリオレフィンワックス、高級脂肪酸金属塩などの滑剤、オキサゾール系、クマリン系などの蛍光増白剤、硫酸バリウム、酸化チ

タン、炭酸カルシウムなどの樹脂強度補強又は光散乱性無機フィラー、その他着色剤などが挙げられる。

このようにして調製された熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、押出成形、ブロー成形など種々の成形方法により成形することができ、例えば  
5 照明用器具、電気計器、電子機器などのカバーや部品、メーターカバー、フィルム、シート、パネル、オプティカルファイバーのようなファイバーなどの成形品の素材として好適に用いられる。

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

10 なお成形品の性能は各試験片について次のようにして求め、評価した。

(1) 表面抵抗及び帯電防止性能の評価

東亜電波(株)極超絶縁計SM-10Eを使用し、成形直後、あるいは成形品を23℃、65%RHの恒温・恒湿室で1日あるいは6ヶ月保持したのち、それぞれ表面抵抗を測定した。また、試料によっては、  
15 の測定値を $x$ ( $\Omega$ )としたとき、以下の判定基準で帯電防止性能を評価した。

$$A: x < 1 \times 10^{11}$$

$$B: 1 \times 10^{11} \leq x < 1 \times 10^{12}$$

$$C: 1 \times 10^{12} \leq x < 1 \times 10^{13}$$

20  $D: x \geq 1 \times 10^{13}$

(2) 曇価

JIS K7013に準拠して求めた。

実施例1～11、比較例1～6

アクリル樹脂〔住友化学(株)製、スミペックスB-EX〕に、表1  
25 に示す種類の配合成分を表2に示す量で加え、ヘンシェルミキサーで予備混合した。この混合物をベント式二軸押出し機を用いて230℃で熔融混練し、得られたストランドをペレタイザーでカットし、ペレット化した。

ペレットを乾燥したのち、ベント式押出成形機により幅1300mm、

## 15

厚さ 2 mm の押出成形板を得た。この板をカットし  $100 \times 100 \times 2$  mm のプレートを作成した。このプレートを  $23^{\circ}\text{C}$ 、65% RH の恒温・恒湿室で 1 日調湿したのち表面抵抗値及び曇価を測定した結果を表 2 に示す。

表 1

配合組成 No.	(A) 成分			M <sup>1</sup>	(B) 成 分			成分の配合重量比 (A) / (B)	
	R <sup>1</sup>	A <sup>1</sup> O	m		R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup>	A <sup>2</sup> O	n		M <sup>2</sup> =M <sup>3</sup>
1	C <sub>10</sub>	EO	9	Na	C <sub>10</sub>	EO	9	Na	85/15
2	C <sub>16</sub>	EO	14	Na	C <sub>16</sub>	EO	14	Na	40/60
3	C <sub>16</sub>	EO	23	Na	C <sub>16</sub>	EO	23	Na	30/70
4	C <sub>16</sub>	EO	23	K	C <sub>16</sub>	EO	23	K	60/40
5	C <sub>14</sub>	EO	23	Li	C <sub>14</sub>	EO	23	Li	80/20
6	C <sub>14</sub>	EO/PO=18/5	23	Na	C <sub>14</sub>	EO/PO=18/5	23	Na	50/50
7	C <sub>8</sub>	EO	35	Na	C <sub>8</sub>	EO	35	Na	80/20
8	C <sub>18</sub>	EO/PO=28/7	35	Li	C <sub>18</sub>	EO/PO=28/7	35	Li	40/60
9	C <sub>18</sub>	EO	35	Na	C <sub>18</sub>	EO	35	Na	35/65
10	C <sub>12</sub>	EO	35	Na	C <sub>12</sub>	EO	35	Na	25/75
11	C <sub>16</sub>	EO	9	DDP	C <sub>16</sub>	EO	9	DDP	50/50
12	C <sub>12</sub>	EO	9	Na	C <sub>12</sub>	EO	9	Na	100/0
13	C <sub>12</sub>	EO	9	Na	C <sub>12</sub>	EO	9	Na	0/100
14	C <sub>16</sub>	EO	23	Na	C <sub>16</sub>	EO	23	Na	95/5
15	C <sub>16</sub>	EO	23	Na	C <sub>16</sub>	EO	23	Na	5/95
16	C <sub>12</sub>	EO	5	K	C <sub>12</sub>	EO	5	K	10/90
17	C <sub>14</sub>	EO	68	Na	C <sub>14</sub>	EO	68	Na	80/20

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はアルキル基の炭素原子数によりC<sub>k</sub> (kは炭素原子数) と表示した。

EO: エチレンオキシシ; PO: プロピレンオキシシ; DDP: ジブチルジフェニルホスホニウム

表 2

		配合 組成 No.	配合量 (wt %)	成 形 品 の 性 能		
				表 面 抵 抗 ( $\Omega$ )		曇 価
				成形1日後	成形6ヶ月後	
実 施 例	1	1	2	$7.8 \times 10^{11}$	$8.9 \times 10^{10}$	4.3
	2	2	1.5	$9.5 \times 10^{11}$	$7.4 \times 10^{10}$	4.6
	3	3	1.5	$8.8 \times 10^{11}$	$6.7 \times 10^{10}$	4.4
	4	4	2	$2.3 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{10}$	6.5
	5	5	2	$8.4 \times 10^{11}$	$6.3 \times 10^{10}$	3.9
	6	6	2	$2.3 \times 10^{12}$	$3.1 \times 10^{11}$	6.7
	7	7	2	$9.8 \times 10^{11}$	$4.3 \times 10^{11}$	4.7
	8	8	2	$1.2 \times 10^{12}$	$2.7 \times 10^{11}$	5.5
	9	9	2	$5.6 \times 10^{11}$	$6.9 \times 10^{10}$	4.6
	10	10	2	$7.3 \times 10^{11}$	$5.8 \times 10^{10}$	4.8
	11	11	2	$8.6 \times 10^{11}$	$9.6 \times 10^{10}$	4.9
比 較 例	1	12	3	$7.3 \times 10^{13}$	$1.9 \times 10^{13}$	5.3
	2	13	2	$8.7 \times 10^{11}$	$1.8 \times 10^{11}$	20.3
	3	14	3	$5.9 \times 10^{13}$	$1.0 \times 10^{13}$	5.7
	4	15	2	$7.9 \times 10^{11}$	$9.8 \times 10^{10}$	15.1
	5	16	3	$6.5 \times 10^{11}$	$9.6 \times 10^{10}$	35.8
	6	17	3	$8.7 \times 10^{14}$	$6.3 \times 10^{13}$	4.3

25 表面抵抗値が $10^{13}\Omega$ 以上では所望の帯電防止効果は得られない。

実施例12～18、比較例7～13

アクリル系樹脂〔クラレ（株）製、パラペットG1-P〕に、表1に示す種類の配合成分又は比較物質を表3に示す量で加え、ヘンシェルミキサーで予備混合して得た混合物、あるいは無添加の該アクリル系樹脂

## 18

自体を、ベント式二軸押出し機を用いて230℃で熔融混練後押出し、得られたストランドをペレタイザーでカットし、ペレット化した。ペレットを乾燥したのち、射出成形機により260℃で射出成形し、100×100×2mmのプレートを作成した。このプレートを実施例1と同様の方法で評価した。その結果も表3に示す。

表 3

		配合組成 No. 又は 比較物質	配合量 (wt %)	成形品の性能		
				表面抵抗(Ω)		値
				成形1日後	成形6ヶ月後	
実施例	12	1	3	$2.9 \times 10^{12}$	$6.9 \times 10^{11}$	7.6
	13	3	3	$3.6 \times 10^{12}$	$5.8 \times 10^{11}$	7.1
	14	4	3	$2.2 \times 10^{12}$	$8.7 \times 10^{11}$	6.8
	15	7	3	$6.1 \times 10^{12}$	$5.6 \times 10^{11}$	5.1
	16	8	3	$9.1 \times 10^{12}$	$8.8 \times 10^{11}$	8.4
	17	9	3	$4.1 \times 10^{12}$	$5.2 \times 10^{11}$	4.9
	18	11	3	$2.1 \times 10^{12}$	$4.4 \times 10^{11}$	5.3
比較例	7	14	4	$3.9 \times 10^{13}$	$7.2 \times 10^{12}$	6.7
	8	15	3	$5.7 \times 10^{12}$	$9.7 \times 10^{11}$	19.8
	9	16	3	$7.5 \times 10^{12}$	$8.6 \times 10^{11}$	36.4
	10	17	4	$8.4 \times 10^{14}$	$1.3 \times 10^{14}$	5.9
	11	PS	3	$4.2 \times 10^{12}$	$7.2 \times 10^{11}$	40.8
	12	DS	3	$2.3 \times 10^{13}$	$1.0 \times 10^{13}$	20.4
	13	—	—	$> 10^{16}$	$> 10^{16}$	1.9

PS : パラフィンスルホン酸ナトリウム (平均炭素鎖長14)

DS : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム



## 実施例 19～26

表 4 に示す各種透明樹脂に、実施例 19～22 では配合組成 No. 1 からなる帯電防止剤組成物を 2 重量％配合し、また実施例 23～26 では配合組成 No. 1 の混合成分と平均重合度 9 のポリエチレングリコールとの等重量混合物を 2.5 重量％配合して各種樹脂組成物を調製し、これを実施例 1 の方法に準じてそれぞれ成形し、成形品の性能を求めた。その結果を表 4 に示す。

表 4

	樹脂の種類	成形品の性能		
		表面抵抗 ( $\Omega$ )		曇 価
		成形 1 日後	成形 6 ヶ月後	
実施例 19	MS	$2.3 \times 10^{11}$	$5.4 \times 10^{10}$	4.6
実施例 20	AS	$1.8 \times 10^{11}$	$9.7 \times 10^{10}$	6.0
実施例 21	PVC	$5.4 \times 10^{11}$	$4.7 \times 10^{10}$	3.4
実施例 22	PC	$4.5 \times 10^{11}$	$9.1 \times 10^{10}$	6.5
実施例 23	MS	$8.7 \times 10^{11}$	$8.2 \times 10^{10}$	3.2
実施例 24	AS	$6.7 \times 10^{11}$	$5.2 \times 10^{10}$	4.0
実施例 25	PVC	$4.6 \times 10^{11}$	$4.4 \times 10^{10}$	2.4
実施例 26	PC	$4.0 \times 10^{11}$	$1.6 \times 10^{10}$	5.5

表中の樹脂の種類における記号は次の意味を有する。

MS : エスチレン MS - 600 (商品名、新日鉄化学社製、メチルメタクリレート - スチレン共重合体)

AS : セビアン - N (商品名、ダイセル化学社製、アクリロニトリル - スチレン共重合体)

PVC : ゼオン 103 EP - 8 (商品名、日本ゼオン社製、塩化ビニル樹脂)

PC : パンライト L - 1225 (商品名、帝人化成社製、ポリカーボネート樹脂)

## 実施例 27～41、参考例 1～6

(C) 成分としてのポリエチレングリコール (9) と表 5 に示す各配合成分とを表 5 に示す配合重量比  $[(A') / (B')] = 80 / 20$ 、

- 「成分の配合重量比」の欄中の括弧内は (D) 成分を 2 種用いた場合の  
5 該各成分の配合重量比である〕で配合した組成のものをそれぞれ調製し、これを表 5 に配合組成 No. で示した。

アクリル系樹脂 [クラレ (株) 製、G1 - P] に、実施例 27～39 では表 5 に示す配合組成 No. 18～30 の混合組成の帯電防止剤組成物を 2.5 重量%、実施例 40 及び 41 では表 5 に示す配合組成 No.

- 10 31 及び No. 32 の混合組成の帯電防止剤組成物を 3.0 重量%、参考例 1～6 では表 5 に示す配合組成 No. 33～38 の混合組成の組成物を 2.5 重量%それぞれ加え、ヘンシェルミキサーで予備混合して得た混合物を、ベント式二軸押出し機を用いて 230℃で熔融混練後押出した。その際、ベントから出る発煙の程度を目視により判定した。

- 20 次に得られたストランドをペレタイザーでカットし、ペレット化した。ペレットを乾燥したのち、射出成形機により 240℃で射出成形し、 $100 \times 100 \times 2$  mm の試験片を作成した。試験片の表面抵抗値は成形直後及び成形 6 ヶ月後に測定した。また、試験片の成形性については成形品の表面状態を目視により判定した。その結果、各実施例の各成形  
25 品はいずれも、表面抵抗については、成形直後が B、成形 6 ヶ月後が A の評価であって帯電防止性能に優れ、成形性も良好で、成形時の発煙性も少なかった。一方、各比較例の成形品については、表 6 に示すように、帯電防止性能が良好でない、成形性が良好でない、成形時の発煙性の問題があるなど少なくとも 1 種の不都合があった。

表 5

配合組成 No.	(A') 成分				(B') 成分				(D) 成分	成分の配合重量比 (A')+(B')/(C)/(D)
	R <sup>1</sup>	p	q	M <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup>	r	s	M <sup>2</sup> =M <sup>3</sup>		
18	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG	25/25/50
19	C <sub>12</sub>	2	9	Na	C <sub>12</sub>	2	9	Na	LMG	25/25/50
20	C <sub>8</sub>	2	9	Na	C <sub>8</sub>	2	9	Na	LMG	25/25/50
21	C <sub>16</sub>	2	3	Na	C <sub>16</sub>	2	3	Na	LMG	25/25/50
22	C <sub>16</sub>	2	35	Na	C <sub>16</sub>	2	35	Na	LMG	25/25/50
23	C <sub>16</sub>	2	9	Li	C <sub>16</sub>	2	9	Li	LMG	25/25/50
24	C <sub>16</sub>	2	9	K	C <sub>16</sub>	2	9	K	LMG	25/25/50
25	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG	20/30/50
26	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG	40/10/50
27	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG	15/15/70
28	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LDAd	25/25/50
29	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LDAn	25/25/50
30	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG+LDG	25/25/50(40/10)
31	C <sub>16</sub>	2	80	Na	C <sub>16</sub>	2	80	Na	LMG	25/25/50
32	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG+SA	25/25/50(30/20)
33	C <sub>16</sub>	2	110	Na	C <sub>16</sub>	2	110	Na	LMG	25/25/50
34	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG+SMG	25/25/50(20/30)
35	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG+LDG	25/25/50(25/25)
36	—				—				LMG	0/50/50
37	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	LMG	50/0/50
38	C <sub>16</sub>	2	9	Na	C <sub>16</sub>	2	9	Na	—	50/50/0

表5中の各記号は以下のとおりの意味を有する。

LMG：ラウリン酸モノグリセリド、SA：ステアリルアルコール、  
LDG：ラウリン酸ジグリセリド、SMG：ステアリン酸モノグリセリ  
ド、LDA<sub>d</sub>：ラウリン酸ジエタノールアミド、LDA<sub>n</sub>：ラウリルジ

#### 5 エタノールアミン

また、表中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はアルキル基の炭素原子数によりC<sub>k</sub>  
(kは炭素原子数)と表示した。

表 6

参考例	帯電防止性能		成 形 性	成形時 の発煙
	成形直後	成形6ヶ月後		
1	C	C	良好	少ない
2	C	A	良好	少ない
3	C	C～B	良好	少ない
4	D～C	C	シルバーマーク	やや多い
5	C～B	B～A	層状剥離	少ない
6	C	A	良好	少ない

#### 20 実施例42～47

アクリル系樹脂〔クラレ（株）製、G1-P〕に、表5に示す配合組  
成No. 18の4種の配合成分に表7に示す種々の（E）成分のスルホ  
ン酸金属塩を表7に示す配合割合で加えた5成分から成る各帯電防止剤  
組成物を2.5重量％加え、実施例27の方法と同様にして各成形品を  
25 作成した。各成形品はいずれも成形直後及び成形6ヶ月後共に表面抵抗  
がAの評価であって帯電防止性能に優れ、成形性も良好で、成形時の発  
煙も少なかった。

表 7

	(E) 成分	(E) / No. 18
実施例 42	A B S	3 / 97
実施例 43	A B S	10 / 90
実施例 44	P S	3 / 97
実施例 45	P S	10 / 90
実施例 46	L A S	3 / 97
実施例 47	L A S	10 / 90

表 7 中、A B S は分岐  $C_{12}$  アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、P S は  $C_{14}$  パラフィンスルホン酸ナトリウム、L A S は直鎖  $C_{12}$  アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムをそれぞれ示す。

#### 実施例 48 ~ 49

300 ml の三口フラスコに攪拌機、ジムロート冷却器、温度計を付し、これにメタクリル酸メチル 200 g と過酸化ベンゾイル 1 g を加えたのち、水浴中で 90 °C に加熱して重合し、粘度が 100 センチポイズとなったときに氷水で急冷してシロップを得た。

他方、2 枚のガラス板 (100 × 100 × 5 mm) の間にシリコンゴムチューブ及び 2 mm の厚さのスペーサーを挟み、シロップを入れる型を作成した。

上記シロップに、表 5 に示す配合組成 No. 18 の混合組成又はこの混合組成のもの 60 重量% と P E G (9) 40 重量% との混合組成の帯電防止剤を 3 重量% 添加し、上記の型に注入し、これを水浴中で 70 °C で 3 時間、さらに 95 °C で 2 時間加熱したのち、型から生成した注型樹脂板を取り出し、成形品の性能を求めた。その結果、前者の帯電防止剤を用いた場合、表面抵抗が成形 1 日後  $6 \times 10^{11} \Omega$ 、成形 6 ヶ月後  $5 \times 10^{11} \Omega$ 、曇価が 7.8 であり、また後者の帯電防止剤を用いた場合、表面抵抗が成形 1 日後  $3 \times 10^{11} \Omega$ 、成形 6 ヶ月後  $4 \times 10^{11} \Omega$  であり、

曇価が4.7であった。

#### 比較例 14

実施例 48 の帯電防止剤組成物に代えてパラフィンスルホン酸ナトリウムを用い、これを実施例 48 と同様のシロップに添加したが、シロップに溶解しなかった。

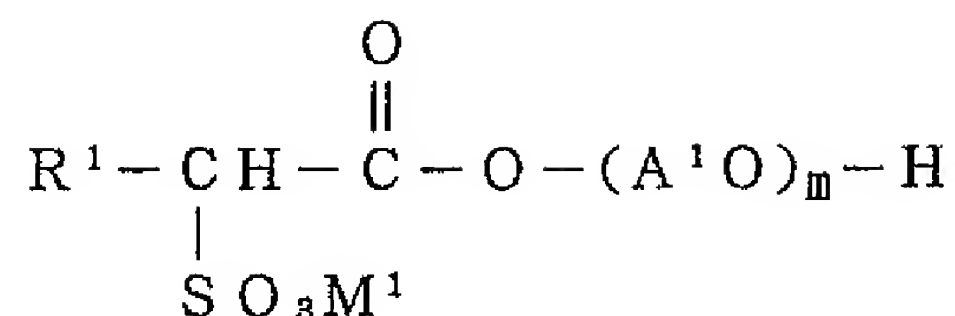
#### 産業上の利用可能性

本発明の帯電防止剤組成物は、熱可塑性樹脂に配合すると、安定して優れた帯電防止性能を付与することができ、しかも成形性も良好にすることができる。さらに、前記多成分系帯電防止剤組成物は、射出成形においても低添加量で安定した帯電防止性能を成形後即時に発現させることもでき、成形時の発煙も少なくすることができる。また、熱可塑性樹脂にアクリル系樹脂等の透明樹脂を使用すると、その透明性がそこなわれないという顕著な効果が奏される。

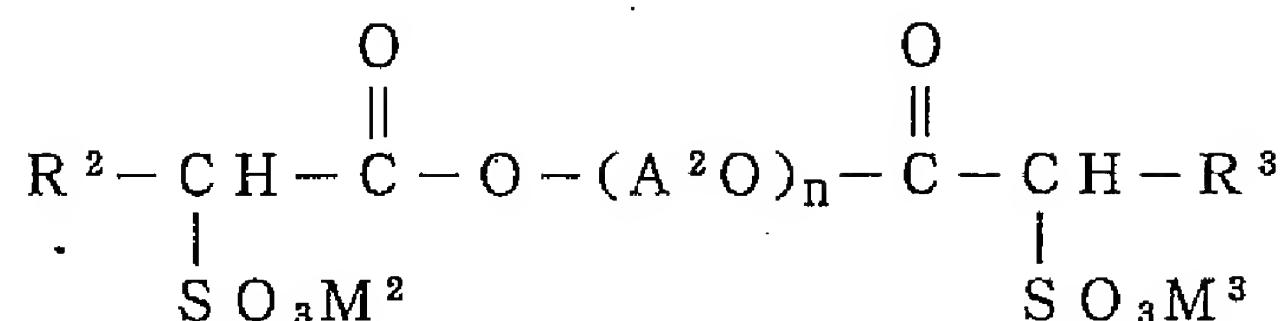


## 請求の範囲

## 1. (A) 一般式



## 及び (B) 一般式

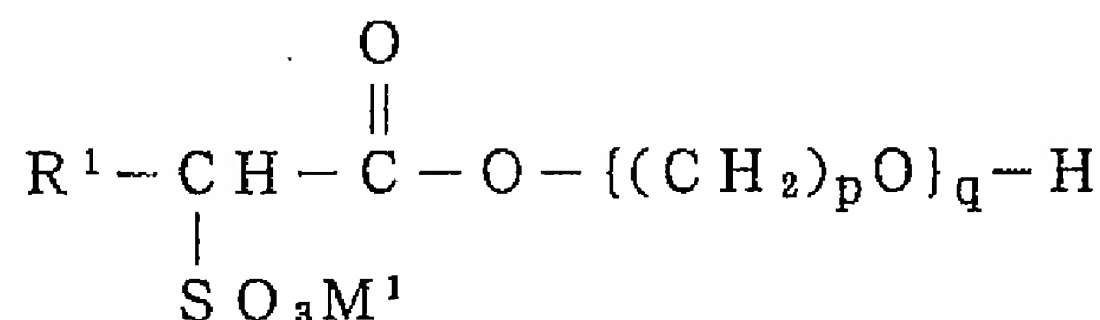


(式中の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  はそれぞれ独立して炭素原子数 6～20 の直鎖状又は枝分れ状のアルキル基又はアルケニル基、 $\text{A}^1$  及び  $\text{A}^2$  はそれぞれ独立して炭素原子数 2～4 のアルキレン基、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ独立して 6～50 の整数、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$  及び  $\text{M}^3$  はそれぞれ独立してアルカリ金属原子又は 4 個の炭化水素基をもつホスホニウム基である)

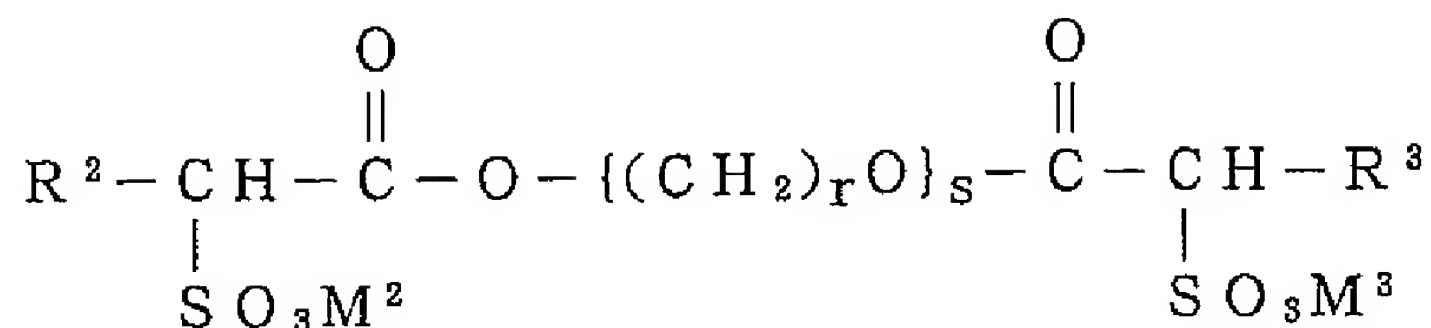
で表わされるスルホン酸塩を、(A)成分と(B)成分との重量比 9 : 1～1 : 9 の割合で組み合わせることを特徴とする帯電防止剤組成物。

2.  $\text{A}^1$  又は  $\text{A}^2$  で示されるアルキレン基の全数の少なくとも 70 % がエチレン基である請求の範囲第 1 項記載の帯電防止剤組成物。

## 3. (A') 一般式



## 及び (B') 一般式



- 5 (式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ はそれぞれ独立して炭素原子数6～20の直鎖状又は枝分れ状のアルキル基又はアルケニル基、 $p$ 及び $r$ はそれぞれ独立して2～4の整数、 $q$ 及び $s$ はそれぞれ独立して1～100の整数、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ 及び $\text{M}^3$ はそれぞれ独立してアルカリ金属原子又は4個の炭化水素基をもつホスホニウム基である)
- 10 で表わされるスルホン酸塩の中から選ばれた少なくとも1種と、(C)一般式



(式中の $t$ は2～4の整数、 $u$ は2～100である)

- で表わされるグリコールと、(D)炭素原子数が6～14の脂肪酸から
- 15 誘導され、かつ脂肪酸モノグリセリド含有率が70重量%以上の脂肪酸グリセリド、炭素原子数が6～14の脂肪酸から誘導された脂肪酸ジエタノールアミド及び炭素原子数が6～14のアルキル基又はアルケニル基でN-置換されたジエタノールアミンの中から選ばれた非イオン性界面活性剤とから成る帯電防止剤組成物。
- 20 4. さらに、(E)一般式



及び



- (式中の $\text{R}$ は、炭素原子数6～22の直鎖状又は枝分れ状のアルキル
- 25 基又はアルケニル基、又は炭素原子数8～30のアルキルアリール基、 $\text{M}^4$ はアルカリ金属原子、 $\text{M}^5$ はアルカリ土類金属原子である)
- で表わされるスルホン酸金属塩の中から選ばれた少なくとも1種を配合してなる請求の範囲第3項記載の帯電防止剤組成物。

5. 各成分(A')、(B')、(C)、(D)が、配合重量比で、次の

関係式

$$\{(A') + (B')\} / (C) = 90 / 10 \sim 30 / 70$$

及び関係式

$$\{(A') + (B') + (C)\} / (D) = 20 / 80 \sim 80 / 20$$

5 を満たす請求の範囲第3項記載の帯電防止剤。

6. 各成分(A')、(B')、(C)、(D)、(E)が、配合重量比で、次の関係式

$$\{(A') + (B')\} / (C) = 90 / 10 \sim 30 / 70$$

関係式

$$10 \quad \{(A') + (B') + (C)\} / (D) = 20 / 80 \sim 80 / 20$$

及び関係式

$$\{(A') + (B') + (C) + (D)\} / (E) = 99 / 1 \sim 50 / 50$$

を満たす請求の範囲第4項記載の帯電防止剤。

7. 熱可塑性樹脂と、請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載  
15 の帯電防止剤とから成る熱可塑性樹脂組成物。

8. 帯電防止剤の配合量が熱可塑性樹脂に対し0.5～6.0重量%である請求の範囲第7項記載の熱可塑性樹脂組成物。

9. 熱可塑性樹脂がアクリル系樹脂である請求の範囲第7項又は第8項記載の熱可塑性樹脂組成物。

20 10. 熱可塑性樹脂が塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂である請求の範囲第7項又は第8項記載の熱可塑性樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/01576

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> C09K3/16, C08K5/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> C09K3/16, C08K5/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 56-8444 (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), January 28, 1981 (28. 01. 81), Pages 1 to 6 (Family: none)	1-10
A	JP, A, 59-74150 (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), April 26, 1984 (26. 04. 84), Pages 1 to 7 (Family: none)	1-10
A	JP, A, 4-153368 (Lion Corp.), May 26, 1992 (26. 05. 92), Pages 1 to 4 (Family: none)	1-10
A	JP, A, 4-156934 (Lion Corp.), May 29, 1992 (29. 05. 92), Pages 1 to 5 (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 7, 1994 (07. 01. 94)

Date of mailing of the international search report

January 25, 1994 (25. 01. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>5</sup> C09K3/16, C08K5/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>5</sup> C09K3/16, C08K5/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 56-8444 (竹本油脂株式会社), 28. 1月. 1981 (28. 01. 81), 第1-6頁 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, A, 59-74150 (竹本油脂株式会社), 26. 4月. 1984 (26. 04. 84), 第1-7頁 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, A, 4-153368 (ライオン株式会社),	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 01. 94

国際調査報告の発送日

25. 01. 94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

花田吉秋 ㊟

4 H 7 1 8 8

電話番号 03-3581-1101 内線

3442

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>26. 5月. 1992 (26. 05. 92), 第1-4頁 (ファミリーなし)</p> <p>JP, A, 4-156934 (ライオン株式会社), 29. 5月. 1992 (29. 05. 92), 第1-5頁 (ファミリーなし)</p>	1-10